



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 8 9 7 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 0 8 9 7 5]

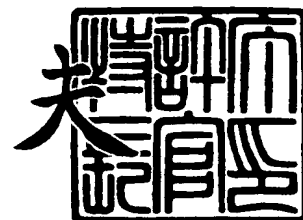
出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

Mayumi TAKAMORI, et al
NOVEL ORGANOMETALLIC IRIIDIUM
April 20, 2004
Mark Boland
(202) 293-7060
Q80999
3 of 5

2 0 0 4 年 4 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-1156

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07F 15/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県相模原市相武台 2-5-14-306

 【氏名】 高森 真由美

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 5-21-33-205

 【氏名】 大島 憲昭

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県海老名市上今泉 3丁目 2番 6号レオパレスサンブリッジ I V 207号室

 【氏名】 河野 和久

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 土屋 隆

 【電話番号】 (03)5427-5134

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2003-120110

 【出願日】 平成15年 4月24日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1



【プルーフの要否】 要

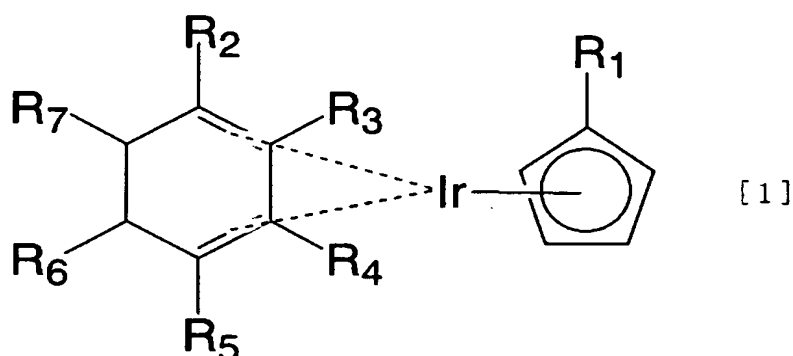
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規有機イリジウム化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕

【化1】



〔式中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、及びR₇は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコシカルボニル基、または低級アルキル基を示す。ただしR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、及びR₇のすべてが水素の場合を除く。〕で表されることを特徴とする、有機イリジウム化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板表面にイリジウム含有薄膜を製造するための材料となりうる有機金属化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の集積回路は、そのさらなる高集積化、高密度化を可能にするため、比誘電率の大きい強誘電体材料が盛んに検討されている。具体的にはコンデンサー材料としてTa₂O₅、あるいはBST（(Ba, Sr)TiO₃）等が検討されており、これらコンデンサーの電極材料としてルテニウム、白金、イリジウム等の貴金属薄膜、またはこれらの貴金属の酸化物薄膜が必要となる。特にイリジウム

およびイリジウム酸化物は今後の電極材料の中心になると注目されている。イリジウムおよびイリジウム酸化物薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、化学気相蒸着法（CVD法）が用いられている。特に、CVD法は均一な皮膜を製造しやすい上にステップカバレッジ（段差被覆能）に優れることから、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる為に今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられる。

【0003】

このCVD法を用いて薄膜を形成させるための原料物質としては、金属化合物の中でも融点が低く取り扱い性が容易である有機金属化合物が適していると考えられる。従来、イリジウムまたはイリジウム酸化物薄膜を析出させる為の有機金属化合物としては、トリス（ジピバロイルメタナート）イリジウムやトリス（アセチルアセトナート）イリジウムやシクロペンタジエニル（1，5-オクタジエン）イリジウムなどが検討されている。これらのイリジウム化合物は大気中の安定性が高く、毒性も無いことからCVD原料としての適性を有するものの、常温では固体であり、原料の気化および基板への輸送が困難になるという問題点がある。

【0004】

そこで最近では融点の低いイリジウム化合物についての研究が活発に行われている。このイリジウム含有有機金属化合物の低融点化の手法としては、シクロペンタジエン環の少なくとも一つの水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基で置換した化合物とするものがある。例えば、シクロペンタジエン誘導体として、エチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウムが開示されている（例えば特許文献1参照）。この金属化合物は常温で液体であり、その融点もシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウムに比して低いことから、CVD法に適用する原料物質として必要な特性を具備するものであるとされている。しかしこの化合物は安定性が極めて高いことから錯体の分解温度が高く、必然的に成膜時の基板温度を高くする必要があり、またイリジウム酸化膜が生成しにくいという問題点を抱えていた。

【0005】

一方、シクロペンタジエニル（シクロヘキサジエン）イリジウムも室温で固体であり、原料の気化および基板への輸送の問題点がある（例えば非特許文献1参照）。これまでに室温で液体の優れた気化特性を示すイリジウム錯体の合成報告例はない。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-292888号公報

【非特許文献1】

B. F. G. Johnson, J. Lewis, and D. J. Yarrow, J. C. S. Dalton, 2084 (1972)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記技術上の問題点に鑑みてなされたものである。即ち、CVD法により基板上にイリジウムまたはイリジウム酸化物からなる薄膜を形成させる為の有機金属化合物に関して、融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

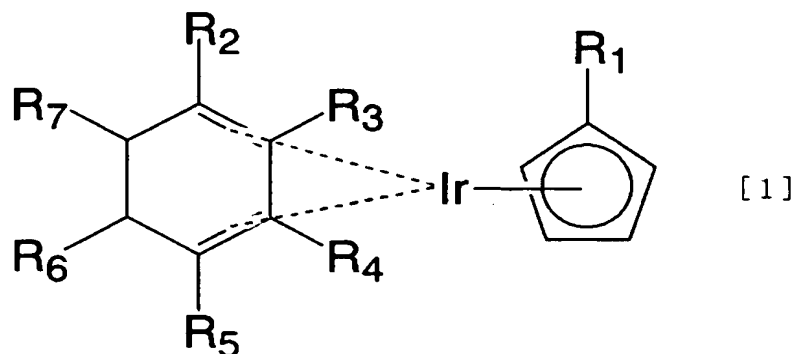
本発明者らは、先の課題を解決すべく検討を重ねた結果、シクロペンタジエン誘導体のひとつであるシクロペンタジエニル（シクロヘキサジエン）イリジウムのシクロペンタジエニル環に低級アルキル基を導入することで分解温度を下げられることを見出し、室温で液体の融点を示し、良好な気化特性、分解特性を有する新規なイリジウム化合物を求めて鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明は、一般式 [1]

【0010】

【化2】



〔式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、及び R_7 は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコシカルボニル基、または低級アルキル基を示す。ただし R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、及び R_7 のすべてが水素の場合を除く。〕で表されることを特徴とする、有機イリジウム化合物である。以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0011】

最初に本明細書で用いられる用語の定義ならびにその具体例について説明する。本明細書中に記述の「低級」なる用語は特に断らない限り、この語が付与された基に於いて、炭素数1個以上6個以下の直鎖状、分岐状、または環状の炭化水素基を含有するものであることを示す。

【0012】

よって R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、または R_7 において用いられる低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル（アミル）基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、

ル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピルエチル基、およびシクロブチルメチル基等があげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基である。

【0013】

また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、または R_7 において用いられる低級アルコキシ基としては、具体的に例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、1-メチルブチルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、3-メチルブチルオキシ基、1,2-ジメチルプロピルオキシ基、ヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、1-エチルプロピルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、1,2-ジメチルブチルオキシ基、1,3-ジメチルブチルオキシ基、2,3-ジメチルブチルオキシ基、1,1-ジメチルブチルオキシ基、2,2-ジメチルブチルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基等が挙げられる。より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基である。

【0014】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、または R_7 において用いられる低級アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、シクロプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。より好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基またはシクロプロポキシカルボニル基である。

【0015】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、または R_7 において用いられる低級アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、1-メチルプロピルカルボニル基、イソバレリル基、ペンチルカルボニル基、1-メチルブチルカルボニル基、2-メチルブチルカ

ルボニル基、3-メチルブチルカルボニル基、1-エチルプロピルカルボニル基、2-エチルプロピルカルボニル基等を挙げることが出来る。より好ましくはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基である。

【0016】

また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、または R_7 においては上記した低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基および低級アシル基の他に、同一または異なって水素原子またはハロゲン原子が好ましく用いられる。ハロゲン原子の具体的な例として、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられ、より好ましくはフッ素および塩素である。

【0017】

以上のような $R_1 \sim R_7$ が例示されるが、その中でも $R_1 \sim R_7$ が水素又は低級アルキル基が好ましく、特に水素又は炭素数1~3のアルキル基が更に好ましく、具体的化合物として（エチルシクロペンタジエニル）（1, 3-シクロヘキサジエン）イリジウムまたは（メチルシクロペンタジエニル）（1, 3-シクロヘキサジエン）イリジウムを例示することができる。

【0018】

一般式[1]で表されるイリジウム化合物の製造方法は特に限定されないが、例えばイリジウム源となるイリジウム化合物と、イリジウムに対して過剰のシクロヘキサジエン誘導体、及びシクロペンタジエン誘導体を適当な溶媒中で攪拌し、適当な条件のもと反応させる事で目的物を生成させることが出来る。例えば、まずイリジウム源となるイリジウム化合物とシクロヘキサジエン誘導体とを反応させ、次いでその生成物に対しシクロペンタジエン誘導体を反応させるという方法が例示できる。後処理は特に限定しないが、一般的な方法として、反応終了後の混合液を濃縮し、得られる混合物からペンタン、ヘキサン、エーテル等の有機溶媒で目的物を抽出した後に、アルミナを担体とし適当な有機溶媒を溶離液としてカラムクロマトグラフィーを行うことにより、又は抽出溶液を減圧下蒸留もしくは昇華させることにより、目的とする本発明のイリジウム化合物を得ることが出来る。

【0019】

【実施例】

次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

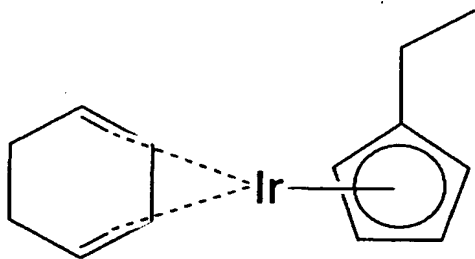
【0020】

実施例1 < (エチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウムの合成および熱分解特性 >

THF 10 ml 中に、ビス ((1, 3-シクロヘキサジエン) クロロイリジウム) 0.5 g を加え、反応フラスコを -78°C に冷却し、リチウムエチルシクロペンタジエニド 0.18 g の THF 溶液 20 ml を添加した。 -78°C で 30 分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、17.5 時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液についてアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー (溶離液; ヘキサン) を行い、目的物である (エチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウムを 145 mg 得た。

【0021】

【化3】



$^1\text{H-NMR}$ (500MHz , CDCl_3 , δ ppm)

5.12 (t, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 5.02 (t, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 4.90 (m, 2H), 3.32-3.37 (m, 2H), 2.40 (q, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.39-1.47 (m, 2H), 1.25-1.29 (m, 2H), 1.11 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H)。

IR (neat, cm^{-1})

810, 1000, 1170, 1315, 1460, 2925

MS (GC/MS, EI)

^{193}Ir での (エチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン)

イリジウムの分子イオンピーク; m/z 362

橙色油状物。

【0022】

(分解特性)

得られた (エチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウムについて、熱分解特性を以下のように調べた。

分解特性測定条件

測定方法: 入力補償示差走査熱量測定 (DSC)

測定条件: 参照 アルミナ

不活性ガス 窒素 50 ml/min

昇温 10 °C/min

結果を図 1 に示す。図 1 から明らかなように、本発明のイリジウム化合物は、後述の比較例と比較して分解温度がより低温側にシフトしていることがわかる。

【0023】

比較例 1 <エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウムの分解特性>

既知化合物エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウムについて、分解特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を図 2 に示す。図からも明らかなように、この既知化合物は実施例 1 に記載の本発明の化合物と比較して、分解温度がより高温側であった。

【0024】

実施例 2 <(エチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウムの合成>

THF 15 ml 中に、クロロビス (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウム 0.9 g を加え、反応フラスコを -78 °C に冷却し、リチウムエチルシクロペンタジエニド 0.33 g の THF 溶液 30 ml を添加した。-78 °C で 30 分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、1.5 時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。

その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液を減圧下蒸留させることにより、目的物である（エチルシクロペンタジエニル）（1，3-シクロヘキサジエン）イリジウムを827mg得た。なお、実施例1と同様にして ^1H -NMRとMSの測定を行い、目的物であることを確認した。

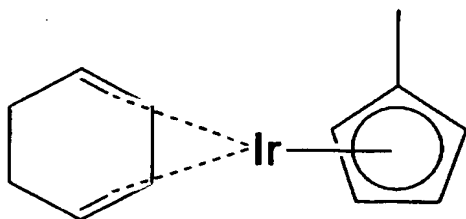
【0025】

実施例3 <（メチルシクロペンタジエニル）（1，3-シクロヘキサジエン）イリジウムの合成>

THF 20ml中に、クロロビス（1，3-シクロヘキサジエン）イリジウム1.2gを加え、反応フラスコを -78°C に冷却し、リチウムメチルシクロペンタジエニド0.26gのTHF溶液40mlを添加した。添加終了後、徐々に室温まで昇温し、1時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液を減圧下昇華させることにより、目的物である（メチルシクロペンタジエニル）（1，3-シクロヘキサジエン）イリジウムを101mg得た。

【0026】

【化4】



^1H -NMR (500MHz, Benzene- d_6 , δ ppm)

4.98 (t, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 4.93-4.97 (m, 2H), 4.87 (t, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 3.42-3.47 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.67-1.74 (m, 2H), 1.48-1.54 (m, 2H)

MS (GC/MS, EI)

^{193}Ir での（メチルシクロペンタジエニル）（1，3-シクロヘキサジエン）イリジウムの分子イオンピーク； m/z 352

白色針状結晶。

【0027】

実施例 4 < (メチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウムの X 線回折 >

実施例 3 で得られた (メチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウムについて X 線回折を行った。結果を図 3 に示す。

【0028】

【発明の効果】

本発明のイリジウム化合物は室温で液体のものが多く、それらを CVD 原料として用いた場合にはガスバブリングにより定量的に供給できる。また、従来の材料よりも低温で熱分解することができるので、基板上にステップカバレッジに優れた Ir 含有薄膜を形成することが出来る。このように本発明のイリジウム化合物から量産性に優れた CVD 法で Ir 薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

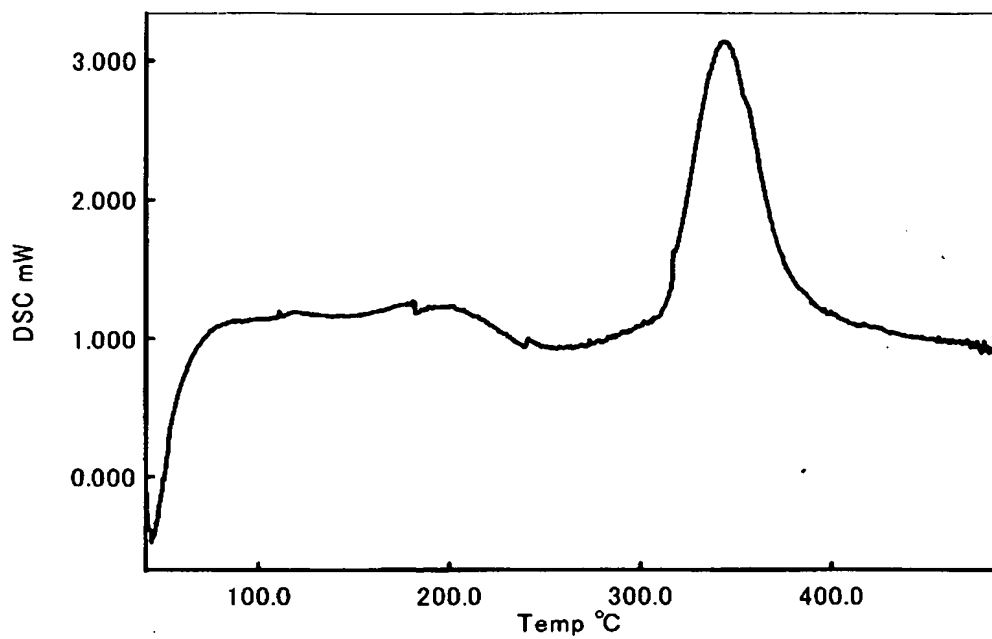
【図 1】 実施例 1 で得られた DSC 曲線を示す図である。

【図 2】 比較例 1 で得られた DSC 曲線を示す図である。

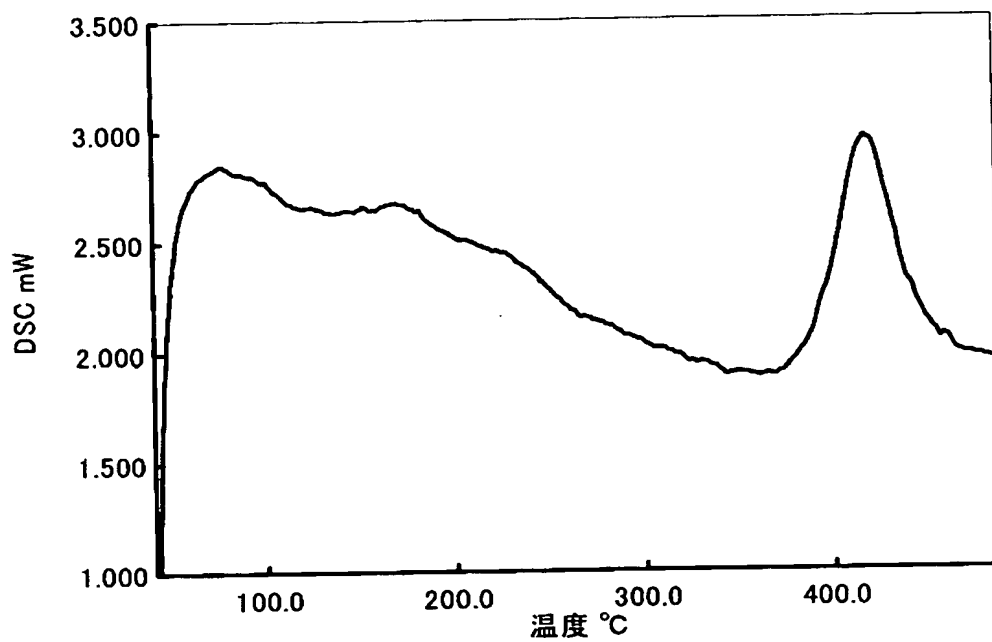
【図 3】 実施例 4 で得られた X 線回折を示す図である。

【書類名】 図面

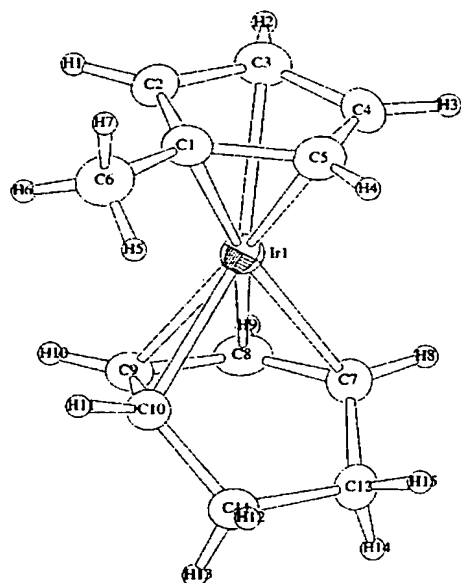
【図 1】



【図 2】



【図 3】



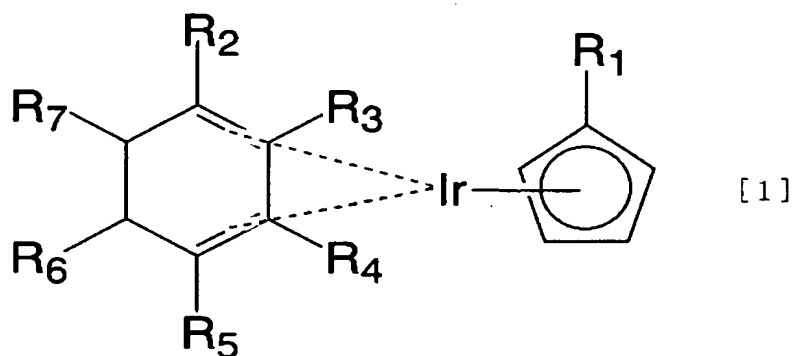
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CVD法により基板上にイリジウムまたはイリジウム酸化物からなる薄膜を形成させる為の有機金属化合物に関して、融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物を提供する。

【解決手段】 一般式 [1]

【化1】



[式中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、及び R₇は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、または低級アルキル基を示す。ただし R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、及び R₇のすべてが水素の場合を除く。] で表されることを特徴とする、有機イリジウム化合物 [具体的化合物例: (エチルシクロペンタジエニル) (1, 3-シクロヘキサジエン) イリジウム]。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 8 9 7 5
受付番号	5 0 3 0 1 4 1 3 0 5 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 9 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 8 月 27 日
-------	------------------

特願 2 0 0 3 - 2 0 8 9 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地

氏 名

東ソー株式会社